

Slow-release perfume compositions and a process for the preparation of them

Patent Number: US4511496

Publication date: 1985-04-16

Inventor(s): MATSUMOTO YUUICHI (JP)

Applicant(s):: SODA AROMATIC (JP)

Requested Patent: JP59000065

Application

Number: US19830504226 19830614

Priority Number(s): JP19820106111 19820622

IPC Classification:

EC Classification: A61K7/46K, A61L9/04B, C08L23/08

Equivalents: CA1200764, CH657272, ES8500051, FR2528700, GB2124237,
 IT1169736

Abstract

A pellet of ethylene-vinyl acetate copolymer and a perfume are mixed in a mixer, and when the perfume has been impregnated into only the surface layer portion of the pellet, then a fine powder is added and mixed with the perfume-impregnated pellet for the purpose of coating the surface thereof.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭59—65

⑫ Int. Cl.³
A 61 L 9/01

識別記号

厅内整理番号
6917—4C

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 徐放性香料組成物の製造法

⑮ 特願 昭57—106111
⑯ 出願 昭57(1982)6月22日
⑰ 発明者 松本有一

我孫子市船戸1—11—3

⑱ 出願人 曽田香料株式会社
東京都中央区日本橋本町四丁目
十四号地四
⑲ 代理人 弁理士 川瀬良治 外1名

明細書

1. [発明の名称]

徐放性香料組成物の製造法

2. [特許請求の範囲]

エチレン-酢酸ビニルコポリマーのペレットと香料とを混合機内で回転混合して該ペレットに香料を含浸させ、次いで該ペレットの表面部に選択的に香料が含浸した段階で該ペレット及び該香料と相溶性のない微粉末を添加し回転混合して該ペレット表面に微粉末を被覆することを特徴とする徐放性香料組成物の製造法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は徐放性香料組成物の製造法に関するものである。固体担体に香料を担持させた徐放性香料組成物としては、東天やカラギーナン等の水溶性ゲルに香料を分散させた所謂ゲル芳香剤や熱可塑性樹脂に香料を混入した付香樹脂等が知

られているが、前者においては有効揮散率が低いとか水溶性ゲルを使用する結果、使用感覚が制限される等の欠点を有し、後者においては、通常熱可塑性樹脂が溶融する温度で香料と混練する結果香料が変質しやすいとか使用しうる香料が制限される等の欠点を有するものが多い。そこで最近熱可塑性樹脂に常温付近で香料を含浸させる方法が採用されるようになつてきただが、含浸操作に長時間を要するとか、保管途中等に樹脂ペレットどおしが付着してしまうとか、徐放効果が十分でないとかの欠点を有するものが多く、更に改良された徐放性香料組成物の製造法の開発が望まれていた。

本発明は短い操作時間により、保管途中等に樹脂ペレットどおしが付着してしまうおそれがなく且つ十分な徐放効果を有する香料組成物の新規製造法を提供するものである。

上記本発明の目的は、エチレン-酢酸ビニルコポリマーのペレットと香料とを混合機内で回転混合して該ペレットに香

特開昭59- 65 (2)

料を含浸させ、次いで該ペレットの表層部に選択的に香料が含浸した段階で該ペレット及び該香料と相溶性のない微粉末を添加し回転混合して該ペレット表面に微粉末を被覆することにより達成される。

本発明で用いられる担体樹脂のエチレン-酢酸ビニルコポリマー(以下EVAと略す)は酢酸ビニルの含有量が19~40重量%、より好ましくは25~33重量%のものである。かかるEVAはペレットの形態で本発明方法に供される。ペレットは粒径約1~10mm、特に約2~6mmの球状または円筒状等の形状のものが好ましいが、他の形状のものでもよい。

本発明で用いられる香料としては炭化水素類およびまたはエステル類を必須成分とするものが好ましい。炭化水素類としてはリモネン、 α -ピネン、 β -ピネン等のモノテルペン系炭化水素、カリオレフィレン、サンタレン、ショブセン、セドレン等のセスキテルペン系炭化水素、アピエテン、カン

フォレン等のジテルペン系炭化水素、パラサイメン、ステレン等の芳香族炭化水素等がある。エステル類としては通常炭素数20以下、特に15以下の脂肪族または芳香族エステル類が好ましく、具体例としてはイソアミルアセテート、グリニールアセテート、シトロネリルアセテート、リナリルアセテート、ベンジルアセテート、ベンジルベンゾエート、ベンジルサリシレート、シンナミルシンナメート、イソアミルウニデシレノート等がある。香料は通常調合香料として本発明に供されるが、この場合炭化水素類およびまたはエステル類が香料成分全体の30重量%以上、特に50重量%以上を占めることが好ましい。

EVAペレットと香料とは、粉粒体の混合等に常用される回転型混合機、たとえばドラムミキサー、V型ブレンダー、コニカルブレンダー中で回転混合される。香料は通常組成物当り10~40重量%、好ましくは25~35重量%用いら

れる。香料は当初全量を加えてもよいし一部づつ連続的に加えてよい。混合温度は約10~50°Cが好ましい。

かくして香料の含浸操作を開始し、香料がほぼ完全に含浸され且つペレットの中心部までは含浸されず表層部のみに選択的に含浸された段階で微粉末が添加される。このように表層部に選択的に香料が含浸した状態は、たとえば着色に着色した香料を用いて含浸操作を行ない経時毎のペレットの横断切片を観察することにより容易に確認することができる。微粉末を添加する段階の香料が含浸された表層部はペレットの長軸方向(球状の場合は任意の軸方向)の横断面の直径の30%以下、特に15%以下での厚さであることが好ましい。

この段階はペレット表面が一応濡れた状態から脱した外観を呈している。本発明ではこの段階でペレット及び香料とそれぞれ相溶性のない微粉末を添加し回転混合することにより、含浸ペレット上に微粉末がコーティングされ、短時間に品質

良好な释放性香料組成物を得ることができる。コーティング用微粉末は、香料への溶解性や、吸湿性のない、滑性の優れたものならば何でもよいが、香料含浸EVAペレットが家庭用芳香剤としてすぐれた用途を有することを考慮すれば化粧品原料基準(社原基)所載又はこれに準ずる程度のものが適ましい。

微粉末のコーティング法は簡単ではあるが極めて有効を技術的内容を有する。操作そのものは、香料の表層含浸が終了した時点、つまりペレット表面が膨軟、湿润で未だ粘性を有する状態の時、混合機内の香料含浸EVAペレットに所定量の微粉末を添加し、混合機の回転を再開して微粉末と共にペレットを転流動せしむる丈足り、約15~30分の回転で完全且均一なコーティングが完了する。しかもこのコーティングは直後は勿論のこと経時により香料がペレット芯部にまで滲透拡散し、ペレット表面が乾いて来ても所謂“まぶした

特開昭59-65(3)

粉”の如く剥落することはないのである。これは微粉末が膨張、混潤で粘性を有するペレット表面に粘着し更に転流動によるペレット相互の摩擦により、表面に完全に擦り込まれた結果に他ならないのである。従つて引続いて実施される諸工程中にコーティングが剥落して粘性のあるペレット面が露出し工程の進行に支障を与えたり、又最終商品使用の段階で容器から剥落した粉末が落ちるといった好ましからざる事態も惹起しない。

コーティング用微粉末としては種々の微粉末を使用しうるが、その具体例としては、香料担体や滑剤等の用途を有する無水ケイ酸、同マグネシウム塩、同アルミニウム塩、同カルシウム塩、ステアリン酸、同亜鉛塩、同アルミニウム塩、同マグネシウム塩、カーボワックス6000、タルクや白色顔料等の用途を有する酸化チタン、カオリン、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等がある。これら微粉末の粒度

も特に制限はなく、たとえば200～300メッシュのもの等が適宜用いられる。微粉末の添加量もペレットの表面をコーティングするに足る量から大過剰量に至る範囲で適宜用いられるが、通常0.3～1重量%程度で十分である。かくして微粉末をコーティングしたペレットは通常直ちに最終商品容器への小分け充填やバルク輸送用の広口ドラム等への充填に供されうる。このような操作を通してペレットを密閉容器内に入れておくことにより、表面部に含浸した香料がペレット芯部にまで均一に渗透拡散し最終香料組成物とされる。

微粉末のコーティングを行なわない場合には、最終商品容器への小分け充填やバルク輸送用の広口ドラム等への充填に耐えるペレットを得るために香料含浸用に極めて長時間の回転混合操作を要するが、本発明方法の採用によりかかる操作が大幅に短縮され、しかも得られる製品の徐放効果が改良されるという効果を示すのである。

以下本発明の実施例を説明する。

実施例 1.

東洋曹達工業製EVA樹脂ペレット（ウルトラセンUE-750）（酢酸ビニル含量32%）125kg（65部）と炭化水素類35%を含むレモン系調合香料6.7kg（35部）を500L容量のドラム型回転混合機に仕込み室温15℃下、線速度3.4cm/秒で7時間回転させたところ、ペレット表面は濡れた状態を脱し、且その転流動の状態も香料を全く含まないEVAペレットだけのそれに近いものになつた。この時点で予め濃青色に着色した上記の香料を用い1/20スケール（ドラム容量2.5L、ペレット仕込量6.25kg、香料仕込量3.35kg）で、同時、同条件で回転混合を実施しておいた試験用ドラム型回転混合機内の濃青色に染つたペレットを取り、その中心部の横断切片を作り観察計測したところ直径5mmの横断切片の外縁から0.8mmの厚さに香料の滲透を示す着色が

みられ、表面への選択性香料含浸が終了していることが確認された。

そこで予め300メッシュに篩別しておいたタルク微粉末（粒原基規格）1.92kg（仕込量の1重量%）を添加し、更に同線速度で30分間回転混合を続けたところ、添加時には粉をまぶした感のある含浸ペレットの表面も本来の光沢を取り戻し、その転流動の状態も香料を全く含まないペレットのみのものと同様な、極めて円滑なものとなつたので、タルクコーティングは完全に完了したものとして回転混合を止めて製品とした。このタルクコーティング済のレモン香料含浸ペレットを最終商品容器への自動充填装置に流してみたがホッパーやノズル部の詰り等は全く起らず極めて順調に運転出来たし、又200L容量の広口ドラム罐に充填し、1ヶ月保管の後開罐してみたが罐の底部にのみ軽く振動すれば簡単に解散する程度の極めて軽度なブロックが生じたのみであつた。

比較の為タルク微粉末のコーティングを施さない製品も並列、同時に条件で製造したが、この方は選択的な表層含浸終了後更に7時間、従つて延14時間回転混合を続ければ不拘、最終商品容器への自動充填装置へ流してみると、僅々目詰りを起して運転を中断せしめたし、又広口ドラム缶に充填保存したものは10日間で全体にブロックキングを起し、特にその底部付近ではハンマー等で強打しなければ解碎出来ない程の強固なブロックを形成していた。又、上記タルクコーティング済レモン香料含浸ペレットとタルクコーティングを施さない裸のペレット（以下微粉末によるコーティングを施さない香料含浸ペレットを裸のペレットと略称する）との30日間の香料揮散試験を実施したが、微粉末コーティングによる揮散の阻害や揮散率の低下は全くみられず、むしろ、「最初の4~5日に大量に揮散しそれ以降漸減して行く」という裸のペレットの揮散挙動のパターン”一これはEVA樹脂

に限らず沸点の異なる多成分の混合物である調合香料の、そしてそれを含ませた各種香料粗体からの揮散パターンの通性でもあるのであるが、一が或る程度修正され、よりよき徐放効果を示した。その詳細は下記データ、並びに添付第1図の通りである。

	コーティングペレット	裸ペレット
1~3日目迄の揮散量	1.000%	1.127%
4~6日	0.452	0.445
7~9日	0.272	0.281
10~12日	0.242	0.211
13~15日	0.166	0.149
16~18日	0.147	0.140
19~21日	0.164	0.156
22~24日	0.099	0.094
25~27日	0.085	0.076
28~30日	0.062	0.048
計	2.689%	2.727%
揮散率(揮散量/含有香料量)	76.82%	77.91%

註：試験は各ペレットを夫々シャーレに正確に10g宛（含有香料量3.5%）採り、これを開放のまま15℃恒温の窓内に定置し3日毎に秤量してその期間の揮散量を算出するという方法で実施した。

実施例 2.

東洋曹達工業製EVA樹脂ペレット”ウルトラセンUE-750”（酢酸ビニル含量32%）125kg（70部）とエステル類30%を含むキンモクセイ系調合香料5.4kg（30部）を500L容量のドラム型回転混合機に仕込み室温15℃下、線速度3.4cm/秒で7時間回転させたところ実施例1に述べた如き選択的な表層含浸終了の徵候を示した。この時点で実施例1同様に、並列、同時、同条件で回転混合を実施しておいた1/20スケールの試験用回転混合機内の淡青色のペレットを採りその中心部の横断切片を観察計測したが、切片の直径は5.5mm、褐色部即ち香料渗透部の厚さは外縁から0.6mm

であった。そこで粗粉を再粉碎し300メッシュに篩別しておいたポリエチレングリコール6000微粉末（社原基規格）1.79kg（仕込量の1重量%）を添加し、更に同線速度で30分間回転混合を続行し、同微粉末によるコーティング済の製品を得た。この製品を実施例1同様に自動充填装置に流し、且広口ドラム缶にも充填して30日間の保存試験も実施してコーティングの効果を確認したが実施例1と全く同様の好結果を得た。比較の為、並列、同時、同条件で裸のペレットも製造したが、この方は選択的な表層含浸終了から更に8時間、延15時間、回転混合を続行しても不拘、自動充填装置ではスムーズな運転が不可能であつたし、且広口ドラムでの保存中に強固なブロックを形成してしまつた。

又、コーティング済ペレットと裸のペレットとの30日間の香料揮散試験も実施したが、実施例1の場合と全く同様にコーティング済ペレットはよりよき徐放効果を示した。その

詳細を下記データ並びに添付第2図の通りである。

	コーティングペレット	裸ペレット
1～3日目迄の揮散量	0.738%	0.797%
4～6	0.374	0.364
7～9	0.231	0.232
10～12	0.213	0.196
13～15	0.150	0.136
16～18	0.137	0.129
19～21	0.145	0.140
22～24	0.102	0.104
25～27	0.081	0.070
28～30	0.062	0.062
計	2.233%	2.230%
揮散率 ($\frac{\text{揮散量\%}}{\text{含有香料量\%}}$)	74.43%	74.33%

註：試験は各ペレットを夫々シャーレに正確に10g宛（含有香料3%）取り、これを開放のまま15℃恒温の室内に定位し、3日毎に秤量してその期間の揮散量を算出するという方法で実施した。

実施例 3.

の結果はいずれも実施例1及び2の場合と全く同様極めて良好であつた。

実施例 4.

東洋曹達工業製“ウルトラセンUE-750”、125kg（70部）とキンモクセイ系調合香料5.4kg（30部）を実施例1～3と同装置、同条件下に回転混合を実施したところ7時間で選択的な表層含浸を終了したので、これを2等分して8.8kg宛2つの装置に分け、一方にケイ酸カルシウム微粉末を0.267kg（0.3重量%）、他方にステアリン酸マグネシウム微粉末0.89kg（1重量%）を添加し、夫々30分間回転混合を続行して、ケイ酸カルシウム微粉末コーティングペレットとステアリン酸マグネシウム微粉末コーティングペレットを得た。

夫々につき自動充填工程試験及び広口ドラム缶での充填保存試験、並びに裸のペレットとの揮散比較試験を実施したが、

特開昭59-65(5)

東洋曹達工業製EVA樹脂ペレット・ウルトラセンUE-

750”（酢酸ビニル含量32%）125kg（70部）と炭化水素類3.5%を含むレモン系調合香料5.4kg（30部）を実施例1、及び2と同装置、同条件下に回転混合を実施したところ5時間で選択的な表層含浸を終了した。この時の香料滲透部の厚さは実施例1及び2と同様、1/20スケールで製造した着色サンプルの横断切片で観察計測したところ、直径5mmの場合で0.5mmであった。この時点で予め300メッシュに筋別しておいた酸化チタン微粉末を1.79kg（仕込量の1重量%）を添加し、更に30分間回転混合を続行して、酸化チタンコーティング済の製品とした。このコーティングペレットはコーティング剤である酸化チタンが白色被覆顔料である為、実施例1及び2の場合より外観がやや白色の勝った不透明なものとなつたが、自動充填工程に於ける効果及び広口ドラム缶での充填保存試験、並びに裸のペレットとの揮散比較試験

いざれも実施例1～3同様満足すべき好結果を得た。

4. [図面の簡単な説明]

第1図及び第2図は、それぞれ、実施例1及び2の被覆ペレット（実線）と非被覆ペレット（点線）の香料揮散曲線を示す線図である。

特許出願人 曽田香料株式会社

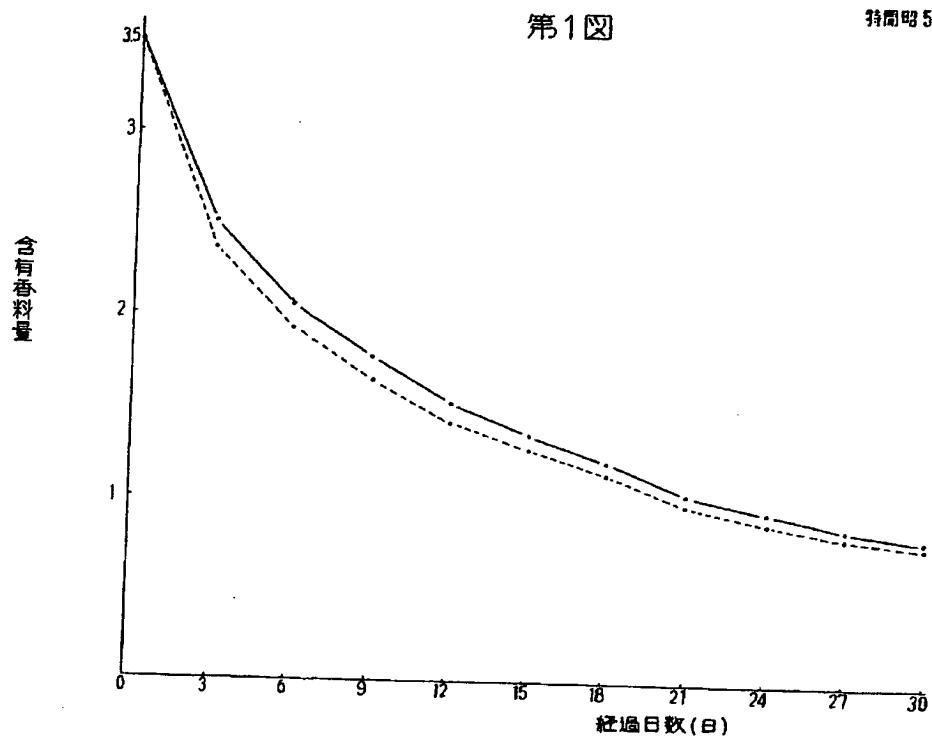
代理人 弁理士 川瀬良治

同 弁理士 斎藤武彦



第1図

特開昭59- 65 (6)



第2図

